

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-294278

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/48

H01M 4/58

(21)Application number : 11-095881

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 02.04.1999

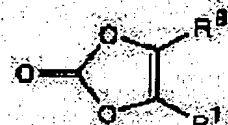
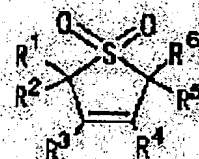
(72)Inventor : HIBARA AKIO
TORIIDA MASAHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain reducing/decomposing reaction of a solvent, and to improve the service life of a battery by constituting an electrolytic solution of a nonaqueous solvent including a sulfolene derivative and an electrolyte.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte for a secondary battery includes a sulfolene derivative of formula I (R1 to R6 each represent H, an alkyl group of 1-10C an alkenyl group or an aryl group) by 0.01 to 5 wt.% to the whole nonaqueous solvent, and includes one or more kinds of cyclic carbonic ester and/or chain carbonic ester of formula II and formula III (R7 to R10 each represent H or a 1-6C alkyl group). R1 to R6 are each desirably H, a methyl group, an ethyl group, a propyl group or a phenyl group. The cyclic carbonic ester is desirably ethylene carbonate, propylene carbonate or vinylene carbonate, and the chain carbonic ester is desirably dimethyl carbonate, diethyl carbonate or methyl ethyl carbonate. The cyclic carbonic ester and the chain carbonic ester are mixed in the weight ratio of (15:85 to 55:45).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-294278

(P2000-294278A)

(43)公開日 平成12年10月20日(2000.10.20)

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

テマコード(参考)

H01M 10/40

H01M 10/40

A 5H003

4/48

4/48

5H029

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平11-95881

(22)出願日

平成11年4月2日(1999.4.2)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 桧原 昭男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(72)発明者 鳥井田 昌弘

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

最終頁に続く

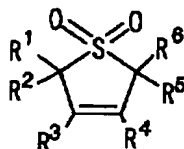
(54)【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いた二次電池

(57)【要約】

【課題】電池寿命、充放電特性、負荷特性および低温特性に優れた非水電解液およびそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】下記一般式〔1〕で表されるスルホレン化合物を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化1】



〔1〕

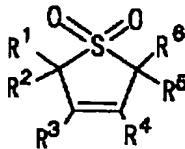
(式〔1〕中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基である。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で表されるスルホレン誘導体を含有する非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化1】



〔1〕

(式〔1〕中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基である。)

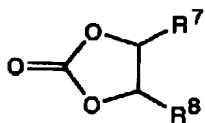
【請求項2】 前記一般式〔1〕で表される化合物において、 $R^1 \sim R^6$ が水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 前記一般式〔1〕で表される化合物において、 $R^1 \sim R^6$ が水素原子、またはメチル基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

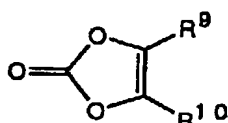
【請求項4】 前記一般式〔1〕で表される化合物が、スルホレンであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液。

【請求項5】 前記の非水溶媒が、前記一般式〔1〕で表されるスルホレン誘導体と、一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および／または鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項1～4記載の非水電解液。

【化2】



〔2a〕



〔2b〕

(式〔2a〕または〔2b〕中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基である。)

【請求項6】 前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、またはビニレンカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項5記載の非水電解液。

【請求項7】 前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートのいずれかであることを特徴とする請求項5、6記載の非水電解液。

【請求項8】 前記一般式〔1〕で表されるスルホレン誘導体が、非水溶媒全体に対してに0.01～5重量

(2)

特開2000-294278

2

%含まれていることを特徴とする請求項1～7記載の非水電解液。

【請求項9】 非水溶媒中の前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種と鎖状炭酸エステルの重量比率が15：85～55：45であることを特徴とする請求項5～8記載の非水電解液。

【請求項10】 電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1～9記載の非水電解液。

10 【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の非水電解液を含む二次電池。

【請求項12】 負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコンのいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、請求項1～10記載のいずれかの非水電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項13】 前記リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料が、X線解析で測定した(002)面における面間隔距離(d002)が、0.340nm以下であることを特徴とする請求項12記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の技術分野】本発明は、充放電特性に優れた非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。より詳細には、スルホレン誘導体を含有するリチウム二次電池に適した非水電解液、およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】非水電解液を用いた電池は、高電圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵性などの信頼性も高いので、民生用電子機器の電源として広く用いられている。

40 【0003】このような電池として非水電解液二次電池があり、その代表的存在は、リチウムイオン二次電池である。それに用いられる非水溶媒として、誘電率の高いカーボネート化合物が知られており、各種カーボネート化合物の使用が提案されている。また電解液として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの前記高誘電率カーボネート化合物溶媒と、炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 Li_2SiF_6 などの電解質を混合した溶液が用いられている。

50 【0004】一方で、電池の高容量化を目指して電極の

3

研究も進められており、リチウムイオン二次電池の負極として、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材料が用いられている。特に黒鉛などの高結晶性炭素は、放電電位が平坦であるなどの特徴を有していることから、現在市販されているリチウムイオン二次電池の大半の負極として採用されている。

【0005】しかしながら、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いる場合、電解液用の非水溶媒として、凝固点の低い高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネートや、2-ブチレンカーボネートを用いると、充電時に溶媒の還元分解反応が起こり、活物質であるリチウムイオンの黒鉛への挿入反応がほとんど進行しなくなり、電解液の機能を果たさなくなる。その結果、特に初回の充放電効率は極端に低下する。

【0006】このため、電解液に使用される高誘電率の非水溶媒として、常温で固体ではあるものの、還元分解反応が継続的に起こりにくいエチレンカーボネートをプロピレンカーボネートに混合することにより、非水溶媒の還元分解反応を抑える試みがなされている。さらに還元分解反応の抑制に加えて非水溶媒の粘度特性を改善するため、低粘度溶媒との組み合わせ方を工夫したり、様々な添加剤を加えたり、電解液中のプロピレンカーボネートの含有量を制限することなどが提案されている。これらの対策により、電池の充放電特性及び低温特性の向上が図られてきたが、さらに、例えば高温保存や充放電サイクルを繰り返した場合の、微少な還元分解反応に起因する電池寿命の低下を改善したり、また、低温特性をさらに向上する電解液が求められている。

【0007】

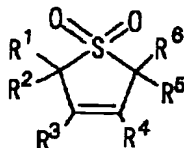
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の要請に応えるために、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合であっても、溶媒の還元分解反応が抑制することによって電池寿命を向上し、電池にすぐれた充放電効率、負荷特性及び低温特性を与える非水電解液の提供を目的とする。また、この非水電解液を含む二次電池の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のスルホレン誘導体を含む非水溶媒と電解質とからなる非水電解液およびそれを用いた二次電池である。

(1) 一般式[1]で表されるスルホレン誘導体を含む非水溶媒と電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化3】



【1】

(3)

特開2000-294278

4

(式[1]中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基である。)

(2) 前記一般式[1]で表される化合物において、 $R^1 \sim R^6$ が水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基のいずれかであることを特徴とする(1)記載の非水電解液。

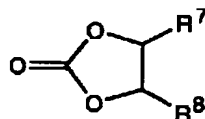
(3) 前記一般式[1]で表される化合物において、 $R^1 \sim R^6$ が水素原子、またはメチル基のいずれかであることを特徴とする(1)記載の非水電解液。

(4) 前記一般式[1]で表される化合物が、スルホレンであることを特徴とする(1)記載の非水電解液。

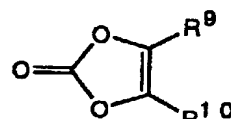
(5) 前記の非水溶媒が、前記一般式[1]で表されるスルホレン誘導体と、一般式[2a]または[2b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および/または鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする(1)～(4)記載の非水電解液。

【化4】

20



【2a】



【2b】

(式[2a]または[2b]中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、または炭素数1～6のアルキル基である。)

(6) 前記一般式[2a]または[2b]で表される環状炭酸エステルが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、またはビニレンカーボネートのいずれかであることを特徴とする

(5)記載の非水電解液。

(7) 前記鎖状炭酸エステルが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはメチルエチルカーボネートのいずれかであることを特徴とする(5)、

(6)記載の非水電解液。

(8) 前記一般式[1]で表されるスルホレン誘導体が、非水溶媒全体に対してに0.01～5重量%含まれていることを特徴とする(1)～(7)記載の非水電解液。

(9) 非水溶媒中の前記一般式[2a]または[2b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種と鎖状炭酸エステルの重量比率が15:85～55:45であることを特徴とする(5)～(8)記載の非水電解液。

(10) 電解質がリチウム塩であることを特徴とする(1)～(9)記載の非水電解液。

(11) (1)～(10)のいずれかに記載の非水電解液を含む二次電池。

50

5

(12) 負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコンのいずれかを含む負極と、正極活物質として遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子材料、炭素材料またはこれらの混合物のいずれかを含む正極と、

(1) ~ (10) 記載のいずれかの非水電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

(13) 前記リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料が、X線解析で測定した(002)面における面間隔距離(d_{002})が、0.340nm以下であることを特徴とする(12)記載のリチウムイオン二次電池。

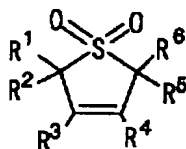
【0009】

【発明の具体的説明】次に、本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。本発明に係る非水電解液は、スルホレン誘導体を含有する非水溶媒と、電解質とからなっており、各々について詳述する。

【0010】スルホレン誘導体

本発明で非水溶媒に含有させるスルホレン誘導体としては下記一般式[1]で表される化合物が使用される。

【化5】



【1】

(式[1]中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基である。)

【0011】炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、またはアリール基としては、具体的にはメチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、メタクリル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチレンプロピル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、フェニル基などを挙げることができる。

【0012】添加剤の電解液への溶解性の点から、 $R^1 \sim R^6$ の炭素数は3以下であることが望ましい。

(4)

特開2000-294278

6

【0013】前記一般式[1]で表される具体的な化合物としては、次式で示される化合物を挙げることができる。スルホレン、2-メチルスルホレン、3-メチルスルホレン、2-エチルスルホレン、3-エチルスルホレン、2-フェニルスルホレン、3-フェニルスルホレン、2,3-ジメチルスルホレン、3,4-ジメチルスルホレン、2,4-ジメチルスルホレンなどが挙げられる。

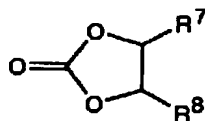
【0014】これらの中でも特に好ましい化合物は、スルホレンである。このような前記一般式[1]で表されるスルホレン誘導体は、充電時における非水溶媒の還元分解反応を抑制し充放電効率を改善する効果がある。

【0015】非水溶媒

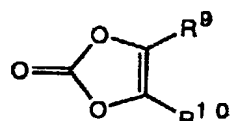
本発明に係る非水電解液では、前記一般式[1]で表されるスルホレン誘導体を含有する非水溶媒が使用される。このスルホレン誘導体は、一般に使われる非水溶媒への添加剤として使用することができる。

【0016】本発明では特に、前記一般式[1]で表されるスルホレン化合物と下記一般式[2a]または[2b]で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および/または鎖状炭酸エステルを含む非水溶媒を使用することが望ましい。

【化6】



【2a】



【2b】

(式[2a]または[2b]中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、水素原子、または炭素数1~6のアルキル基である。)この中でアルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基を例示することができる。

【0017】前記一般式[2a]または[2b]で表される環状炭酸エステルの例として具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。特に、誘電率が高いエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートが好適に使用される。電池寿命の向上を特に意図した場合は、エチレンカーボネートが最も好ましい。また、これら環状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0018】鎖状炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート

7

トなどが挙げられる。特に、粘度が低い、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好適に使用される。これら鎖状炭酸エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0019】非水溶媒の環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの組合せとして具体的には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとジエチルカーボネートなどが挙げられる。

【0020】このような鎖状炭酸エステルが非水溶媒中に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが可能となり、電解質の溶解度をさらに高め、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができる。このため電池の充放電効率、および、例えば、低温における充放電効率や、低温における負荷特性のような低温特性を改善することができる。

【0021】前記一般式〔1〕で表されるスルホレン誘導体の添加量は、それを含む非水溶媒全体（前記一般式〔1〕で表されるスルホレン誘導体と、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および／または鎖状炭酸エステルとの合計量）に対して0.001重量%以上、好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.05～2重量%、特に好ましくは0.1～1重量%の量で含まれることが望ましい。

【0022】このような混合割合で前記一般式〔1〕で表されるスルホレン誘導体がそれを含む非水溶媒全体に含有されていると、充電時に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑えることができ、高温保存特性やサイクル特性などの電池寿命の向上、電池の充放電効率の向上、および低温特性の改善を図ることができる。

【0023】また、非水溶媒中に、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種と鎖状炭酸エステルとの混合割合は、重量比で表して、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種：鎖状炭酸エ

(5)

特開2000-294278

8

ステルが、0：100、好ましくは5：95～100：0、さらに好ましくは10：90～70：30、特に好ましくは15：85～55：45である。このような比率にすることによって、電解液の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができる為、電池の充放電特性に関わる電解液の伝導度を高めることができる。

【0024】したがって、本発明に係わる好ましい非水溶媒は、前記一般式〔1〕で表されるスルホレン誘導体と、前記一般式〔2a〕または〔2b〕で表される環状炭酸エステルのうち少なくとも1種および／または鎖状炭酸エステルを含むものである。またそれらに加えて、通常電池用非水溶媒として広く使用されている溶媒をさらに混合あるいは少量添加して使用することも可能である。

【0025】本発明に係る非水電解液では、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよく、他の溶媒としては、具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどの鎖状エステル；リン酸トリメチルなどのリン酸エステル；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル；1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソランなどの環状エーテル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、2-メチル- γ -ブチロラクトンなどの環状エステル；スルホランなどの環状スルホン；N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート；N-メチルピロリドンなどの環状アミド；N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどの環状ウレア；4,4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-エチル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4,4-ジメチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-エチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジエチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-プロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-エチル-4-

9

ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジプロピル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-プロピル-4-ブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4,4-ジブチル-5-エチリデンエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-メトキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アクリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4-メチル-4-アリルオキシメチル-5-メチレンエチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル；4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートなどのビニルエチレンカーボネート誘導体；4-ビニル-4-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5,5-トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体；4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；4-メチル-4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体；スルホラン、硫酸ジメチルなどのような含イオウ化合物；トリメチルリン酸、トリエチルリン酸などの含リン化合物；および下記一般式で表わされる化合物などを挙げることができる。 $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_a\text{H}$ 、 $\text{HO}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_b\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_d\text{H}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_f\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_g\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_h\text{C}_6\text{H}_5$ （ Ph はフェニル基）、 $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\}_i\text{CO}\{\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_j\text{OCH}_3$ （前記の式中、 $a\sim f$ は5～250の整数、 $g\sim j$ は2～249の整数、 $5\leq g+h\leq 250$ 、 $5\leq i+j\leq 250$ である。）

【0026】非水電解液

本発明の非水電解液は、前述の一般式〔1〕で表わされるスルホレン誘導体を含有する非水溶媒と電解質とからなっており、例えば前述したスルホレン誘導体を含む化合物を含有する非水溶媒に電解質を溶解してなるものである。使用される電解質としては、通常、非水電解液用

(6)

特開2000-294278

10

電解質として使用されているものであれば、いずれをも使用することができる。

【0027】電解質の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。 $\text{LiOSO}_2\text{R}^{11}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{R}^{13})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{14})(\text{SO}_2\text{R}^{15})(\text{SO}_2\text{R}^{16})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{17})(\text{SO}_2\text{OR}^{18})$ （ここで、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{18}$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である）。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0028】これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiOSO}_2\text{R}^{11}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{R}^{13})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^{14})(\text{SO}_2\text{R}^{15})(\text{SO}_2\text{R}^{16})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{17})(\text{SO}_2\text{OR}^{18})$ が好ましい。

【0029】このような電解質は、通常、0.1～3モル/リットル、好ましくは0.5～2モル/リットルの濃度で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0030】本発明における非水電解液は、上記スルホレン誘導体を含有する非水溶媒と電解質とを必須構成成分として含むが、必要に応じて他の添加剤等を加えてもよい。

【0031】以上のような本発明に係る非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として好適であるばかりでなく、一次電池用の非水電解液としても用いることができる。

【0032】二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極と、正極と、前記の非水電解液とを基本的に含んで構成されており、通常負極と正極との間にセパレータが設けられている。

【0033】負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化スズ、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な酸化チタン、またはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能なシリコンのいずれを用いることができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛などが用いられる。

【0034】負極活物質として、特にX線解析で測定した（002）面の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下の炭素材料が好ましく、密度が $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である黒鉛またはそれに近い性質を有する高結晶性炭素材料が望ましい。このような炭素材料を使用する

と、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0035】正極を構成する正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール／ポリアニリン複合体などの導電性高分子材料等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。負極がリチウム金属またはリチウム合金である場合は、正極として炭素材料を用いることもできる。また、正極として、リチウムと遷移金属の複合酸化物と炭素材料との混合物を用いることもできる。

【0036】セパレータは多孔性の膜であって、通常微多孔性ポリマーフィルムが好適に使用される。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性のポリエチレンフィルムとポリプロピレンとの多層フィルムを例示することができる。

【0037】このような非水電解液二次電池は、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。次に、円筒型およびコイン型電池の構造について説明するが、各電池を構成する負極活物質、正極活物質およびセパレータは、前記したものが共通して使用される。

【0038】例えば、円筒型非水電解液二次電池の場合には、負極集電体に負極活物質を塗布してなる負極と、正極集電体に正極活物質を塗布してなる正極とを、非水電解液を注入したセパレータを介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板を載置した状態で電池缶に収納されている。

【0039】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、コイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。コイン型電池では、円盤状負極、セパレータ、円盤状正極、およびステンレスの板が、この順序に積層された状態でコイン型電池缶に収納されている。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例を通して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0041】

【実施例1】＜非水電解液の調製＞プロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）とを、 $\text{PC}:\text{DEC}=55:45$ （重量比）の割合で混合した後、この混合溶媒99重量部に対して、スルホレンを1重量部添加しスルホレン誘導体量が非水溶媒全体（PCとDECとスルホレン誘導体との合計量）に対して1重量％となるよう非水溶媒を調製した。次に電解質である

LiPF_6 を非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0モル／リットルとなるように非水電解液を調製した。

【0042】＜負極の作製＞大阪ガス（株）製のメソカーボンマイクロビーズ（商品名：MCMB6-28、 $d_{002}=0.337\text{nm}$ 、密度 2.17g/cm^3 ）の炭素粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ20 μm の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させて帯状の炭素負極を得た。乾燥後の負極合剤の厚さは25 μm であった。さらに、この帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形して負極電極とした。

【0043】＜正極の作製＞本庄ケミカル（株）製の LiCoO_2 （製品名：HLC-21、平均粒径8 μm ）微粒子91重量部と、導電材としてのグラファイト6重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを得た。このスラリーを厚さ20 μm の帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形によって帯状正極を得た。乾燥後の正極合剤の厚さは40 μm であった。その後、この帯状電極を直径15mmの円盤状に打ち抜くことによって正極電極とした。

【0044】＜電池の作製＞このようにして得られた円盤状負極および円盤状正極、さらに厚さ25 μm 、直径19mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを用意した。ステンレス製の2032サイズの電池缶内に、負極、セパレータ、正極の順序で各々を積層した後、セパレータに前記非水電解液を注入した。その後、電池缶内にステンレス製の板（厚さ2.4mm、直径15.4mm）を収納し、さらにポリプロピレン製のガasketを介して、電池缶（蓋）をかした。この結果、電池内の気密性が保持でき、直径20mm、高さ3.2mmのボタン型非水電解液二次電池が得られた。

【0045】＜充放電効率の測定＞このようにして得られた二次電池の充放電効率を室温にて次の方法で測定した。なお、本実施例では、負極に Li イオンがドーブされる電流方向を充電、脱ドーブされる電流方向を放電とした。充電は、4.1V、1mA定電流定電圧充電方法で行い、充電電流が50 μA 以下になった時点で終了とした。放電は、1mAの定電流で行い、電圧が2.7Vに達した時点で終了した。この充放電サイクルの充電容量と放電容量とから、次式により充放電効率を計算し、その結果を表1に示した。

充放電効率（％）＝{放電容量（mAh/g）}／{充電容量（mAh/g）}×100

【0046】

【比較例1】実施例1において、スルホレン誘導体を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の調製および電池の作製を行い、実施例1と同様にし

て電池の充放電効率を評価した。結果を表1に示した。
【0047】
【表1】

	スルホレン誘導体	溶媒組成（重量比）		初回充放電効率（%）
		PC+DEC*	スルホレン誘導体	
実施例1	スルホレン	99	1	74.9
比較例1	なし	100	0	63.9

* PC：DEC＝55：45（重量比）

【0048】
【発明の効果】本発明の非水電解液は、黒鉛などの高結晶性炭素を負極に用いた場合に起こる溶媒の還元分解反応を低く抑制することができる。その結果、この非水電解液を用いた二次電池は、高温保存特性やサイクル特性

などの電池寿命、充放電特性、負荷特性、低温における電池特性に優れている。従って、この非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の非水電解液として特に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA03 AA04 BB02
BB04 BB05 BB06 BB32 BC05
BC06 BD02
5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AJ05 AJ07
AK02 AK03 AK05 AK06 AK16
AK18 AL00 AL02 AL06 AL07
AL08 AL12 AM01 AM02 AM03
AM04 AM05 AM06 AM07 DJ17
HJ04 HJ13